

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325324

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/42	MHU		C 0 8 F 8/42	MHU
8/04	MGB		8/04	MGB
36/04	MPP		36/04	MPP
C 0 8 G 77/04	NUB		C 0 8 G 77/04	NUB

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平8-135603	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成8年(1996)5月30日	(72)発明者	アループ クマー ロイ アメリカ合衆国ミシガン州48642 ミッド ランド アボット 2702
(31)優先権主張番号	0 8 / 4 5 3 2 4 0	(74)代理人	弁護士 ウオーレン・ジー・シミオール
(32)優先日	1995年5月30日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

(54)【発明の名称】 シロキサン官能性テレキリ炭化水素重合体の合成法

(57)【要約】

【課題】少なくとも70モル%の1, 4-マイクロ構造を有し末端基の少なくとも70モル%にシラノールを末端基とするシロキサン官能価を付加したテレキリ・ポリジエンの製造法の提供。

【解決手段】該テレキリ・ポリジエンの製造法は、

(1) 非極性溶媒溶液内で、(A) 少なくとも1つのジエン単量体、(B) 前記非極性溶媒に可溶性のジアニオン開始剤、および(C) 重合助剤を反応させてジアニオン反応性ポリジエンを生成し；(2) 前記工程(1)からのジアニオン活性ポリジエンと、(D) シランを、(E) 有機スルホキシド、第三級アミンおよびそれらの混合物から成る群から選んだ促進剤の共存下で反応させて、前記ジアニオン活性ポリジエンの両末端に付加させ；(3) 工程(2)からの付加生成物を急冷する工程から成る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 非極性溶媒溶液中において、(A) 一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Q})\text{CH}=\text{CH}_2$ [式中の Q は水素原子、メチル基、フッ素原子および塩素原子から成る群から選ぶ] を有する少なくとも 1 つの単量体と、(B) 二重 1, 1-ジフェニルエチレン又は 1, 3-ジアルケニルベンゼンを主成分としたリチウム化合物から選んだジアニオン開始剤を反応させて、ジアニオン活性ポリジエンを生成する工程；

(2) 工程 (1) からの前記ジアニオン活性ポリジエンと、(D) 式 $(\text{R}_2\text{SiO})_y$ [式中の R は水素原子、炭素原子数が 1~10 のアルキル基、炭素原子数が 6~20 のアリール基から成る群からそれぞれ選び、y は 3~12 である] を有する環状シロキサンとを、(E) 有機スルホキシド、第三級アミンおよびそれらの混合体から成る群から選んだ促進剤の共存下で、反応させて前記ジアニオン活性ポリジエンの両末端に付加させる工程；および

(3) 工程 (2) からの付加生成物を急冷してシロキサン官能性テレキリ・ポリジエンを生成する工程から成り、該シロキサン官能性テレキリ・ポリジエンが ≤ 1 、2 の多分散度を有し、少なくとも 70 モル%の 1, 4-ミクロ構造を有し、前記シロキサンを付加した末端基少なくとも 70 モル%有することを特徴とするシロキサン官能性テレキリ・ポリジエンの製造法。

【請求項 2】 さらに、前記シロキサン官能性テレキリ・ポリジエンを水素化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シロキサン官能性テレキリ・炭化水素重合体又はオリゴマーに関し、特に、本発明は、最初に非極性溶媒内でジアニオン開始剤を使用してジエン単量体を重合させてリビングポリマー・ジアニオンを生成し、次にそのリビングポリマーの両末端に促進剤の共存下でシランを付加し、次にその系を急冷することによって、 α , ω -シロキサン官能性テレキリ炭化水素重合体を合成する方法を提供する。

【0002】

【従来の技術】 従来の炭化水素を主成分とした重合体は、一般に低温又は室温硬化（例えば、湿分硬化又は付加硬化）による架橋機構がない。しかしながら、かかる硬化経路はシロキサン重合体の分野では周知であって、有機系のかかる御しやすい硬化機構の開発が極めて必要である。従って、例えば反応性末端基を有するテレキリ有機重合体は、連鎖延長および/または架橋機構（方式）によって反応させて、架橋結合間の正確な分子量を有し、従って予測および制御が容易にできる性質をもった硬化組成物を生成することができる。

【0003】 少数のテレキリ (telechelic)

(2)

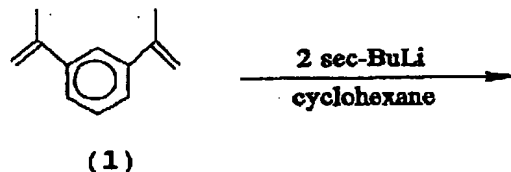
(すなわち、2 つの同一反応性末端基を有する) 炭化水素重合体は既知であって、一般にオレフィンのアニオン又はカチオン重合によって製造される。しかしながら、2. 0 に近い末端基官能価をもったテレキリ炭化水素重合体系は 2, 3 しか知られていないし、これら中の少数が末端に反応性又は潜在的に反応性のシリル又はシロキサン基を有するに過ぎない [例えば、Kennedy et al., J. Polym. Sci. Polym. Symp., Vol. 72 (1985), 73; Marmo et al., Macromolecules, Vol. 26 (1993), 2137; US-A4, 316, 973 および EP-A0520279 を参照]。しかしながら、少なくとも 70 モル%の 1, 4-ミクロ構造を有しそれぞれの末端に反応性シリル物質を含有する (合成中に分子量を効果的に制御できる) 共役ジエン-基重合体はこれまでに開示されていない。

【0004】 それぞれの末端にシリル基をもったテレキリ・ポリジエンの実行可能に合成法は、二官能性金属-基開始剤 (すなわち、開始剤の部位から外側に成長する 2 つの重合体連鎖を同時に開始させることができるもの) を使用してジエン単量体のアニオン重合から成る。かかる開始剤は 2 種類が入手できる。第 1 (開始剤 A) は、ナフタレンのような芳香族化合物と共に Li, Na 又は K のようなアルカリ金属を主成分とし、一般に極性溶媒 (例えば、テトラヒドロフラン) 内で使用される。第 2 (開始剤 B) は、二金属化、芳香族炭化水素であって、極性又は非極性反応環境下で使用できる。開始および重合中の反応条件が得られる重合体 (特にポリジエンの場合に) の分子量、分子量分布および構造特性に強い影響を与えることが知られている。従って、テトラヒドロフラン (THF) のような極性溶媒中で、開始剤 A はスチレンのようなモノオレフィンやシロキサンに狭い分散度を有するテレキリ重合体を提供できる。しかしながら、非極性溶媒において、開始は不均質で広い分子量分布をもたらし、分子量の制御がよくできない。これは、非極性溶媒において、金属/ナフタレン・ジアニオン開始剤の安定性が極めて悪いためである。従って、B 型の開始剤は非極性溶媒において少し高い安定性を有し、従ってここでの使用により適する。

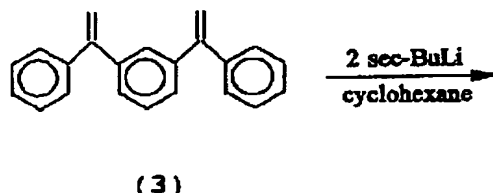
【0005】 構造的な観点から、ブタジエンおよびイソプレンのようなジエンのアニオン重合は、使用する溶媒の極性に極めて敏感である。THF のような極性溶媒は、ほかの非極性環境での極低割合においても、ブタジエンの高度の 1, 2-付加およびイソプレンの高度の 3, 4-付加をもたらす。しかしながら、極めて望ましいのは 1, 4-付加である。その理由はこの構造が比較的低いガラス転移温度を与えると共に良好な弾性を与える配合ができるからである。これらの単量体に対しては、有用なエラストマー重合体を得るには非極性溶媒、および従って B 型の開始剤が必要である。従って、EP

—A0520279号の実施例のリチウムナフタレン触媒のようなA型の開始剤を利用して極性溶媒内でジエンを重合する場合には、触媒の調製および可溶性には少量の極性溶媒が必要である。これは、また、前記実施例に示されているように比較的低い1, 4-付加をもたらす、シロキサン成分から生成共重合体のゴムの性質が生ずる。

【0006】A型の開始剤に伴う上記問題点を考慮して、B型の多数のジアニオン性開始剤が開発されて、ジエン単量体の重合に使用されてきた。例えば、1, 3- *10



同様に、二重の1, 1-ジフェニルエチレン構造をベースにした二官能性開始剤系は、アミン又はアルコキシド重合助剤と共に使用されたときスチレン-イソプレン-スチレンおよびスチレン-ブタジエン-スチレン3ブロック共重合体の合成に有効な開始剤であることが知られている (Tung et al., Macromolecules, 11 (1978), 616並びにUS-A 4,960,842; 4,205,016; 4,19 ※



上式におけるBu'は第二級ブチル基を示す。しかしながら、前記1, 3-フェニレン-ビス(3-メチル-1-フェニル-ペンチルイデン)ビス(リチウム)開始剤およびアミン重合助剤を使用して、例えばイソプレンを重合するとき、得られるリビングポリマー・ジアニオンへのクロロシラン又は環状シロキサンの付加は効率が悪い。例えば、クロロシランを付加した活性末端の割合は70%以下であった。かかる低レベルの末端付加は、例えば硬化性組成物の配合(その場合、末端基は架橋用部位として作用する)の配合には向かないと考えられる。また、ジアニオンの活性な開始剤および重合体は、特に非極性媒質において強くかつ複雑な会合現象を示すことが知られている。ジアニオンの活性なイソプレンのようなポリジエンに対しては、前記会合は非効率の末端付加の原因と考えられる。

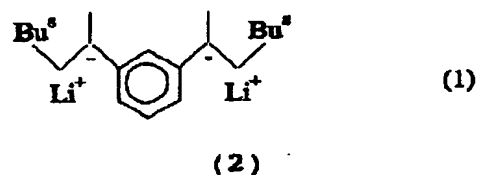
【0009】

【発明が解決しようとする課題】予想外なことに、我々は、特定のジエンを非極性溶媒内で重合し、得られたリビング・ポリマー又はオリゴマーを末端付加してシロキ ★ 50

*ビス(1-リチオ-1, 3-ジメチルペンチル)ベンゼン(その合成がm-ジイソプロペニルベンゼンから次の反応式(1)に示されている)は、ルッツら(Lutz et al. in Polymer, Vol 23 (1982), (1953)によって非極性反応環境内で使用されてイソプレンおよびスチレンを重合している。

【0007】

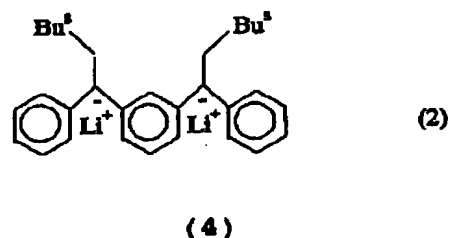
【化1】



※6,154および4,182,818号参照)。例えば、1, 3-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼンからこの種の二官能性開始剤1, 3-フェニレン-ビス(3-メチル-1-フェニル-ペンチルイデン)ビス(リチウム)が次の(2)式に示されている。

【0008】

【化2】



★サン官能性テレキリ・ポリマー又はオリゴマーを生成する前記方法の限界を解決するには特殊な条件が必要なることを見出した。ここに開示した我々の方法によって、高率の1, 4-付加(少なくとも70モル%の1, 4-ミクロ構造)と高度の末端付加(末端基の少なくとも70モル%)を有するシラノールを末端基とするシロキサン官能性テレキリ・ポリジエンを製造できる。本発明の望ましい実施態様において、そのポリジエンは、典型的に ≤ 1.2と狭い分子量分布(すなわち、重量平均分子量/数平均分子量の値)。これらの極めて望ましい結果は、重合中に存在する助剤の量を制限し、一方付加反応中に特定の促進剤を所定量使用することによって得られる。

【0010】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、

(1) 非極性溶媒溶液中において、(A) 一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Q})\text{CH}=\text{CH}_2$ [式中のQは水素原子、メチル基、フッ素原子および塩素原子から成る群から選ぶ] を有する少なくとも1つの単量体と、(B) 前記非極性溶

媒に可溶性のジアオン開始剤、および任意に、(C) 有機第三級アミン、有機アルコキシドおよびエーテルから成る群から選んだ重合助剤を反応させて、ジアニオン活性ポリジエンを生成する工程；

(2) 工程(1)からの前記ジアニオン活性ポリジエンと、(D) 式 $(R_2SiO)_y$ [式中のRは水素原子、炭素原子数が1~10のアルキル基、炭素原子数が6~20のアリール基から成る群からそれぞれ選び、yは3~12である] を有する環状シロキサンとを、(E) 有機スルホキシド、第三級アミンおよびそれらの混合物から成る群から選んだ促進剤の共存下で、反応させて前記ジアニオン活性ポリジエンの両末端に付加させる工程；および

(3) 工程(2)からの付加生成物を急冷してシロキサン官能性テレキリ・ポリジエンを生成する工程から成り、該シロキサン官能性テレキリ・ポリジエンが ≤ 1.2 の多分散度を有し、少なくとも70モル%の1, 4-マイクロ構造を有し、前記シロキサンを付加した末端基を少なくとも70モル%有することを特徴とするシロキサン官能性テレキリ・ポリジエンの製造法を提供する。

【0011】本発明は、さらにシロキサン官能性テレキリポリマー又はオリゴマーに水素を添加して部分飽和又は完全飽和ポリマー又はオリゴマーを製造する方法を提供する。

【0012】本発明は、シロキサン官能性テレキリポリジエン並びにその水素添加変種にも関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明による方法は、(1) ジエン単量体を非極性溶媒内で重合させてリビングポリマー・ジアニオンを生成し、(2) そのリビングポリマー・ジアニオンを環状シロキサンと反応させてシロキサン官能性ジアニオンを生成し、(3) 後者のジアニオンを急冷してテレキリ・ポリマー又はオリゴマーを生成する異なる3工程から成る。

【0014】工程(1)において、一般式 $CH_2=C(Q)CH=CH_2$ [式中のQは水素原子、メチル基、フッ素原子および塩素原子から成る群から選ぶ] を有する少なくとも1つのジエン単量体(A)を非極性溶媒溶液内でジアニオン性開始剤と、(C) 任意に重合補助剤の存在下で、反応させて両末端がアニオン活性のポリジ

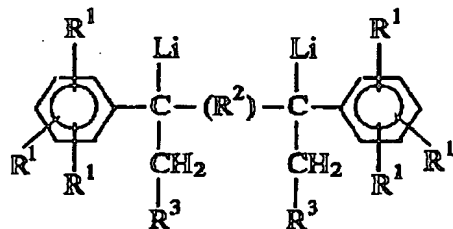
* エンの溶液を生成する。成分(A)として、単一単量体又はジエン単量体の混合物を使用することを意図しているが、イソブレン(すなわち、上記式で $Q=CH_3$)および1, 3-ブタジエン(すなわち、上記式で $Q=H$)のホモポリマー又は共重合体をベースにした系が望ましい。また、10モル%までの以下に記載の少なくとも1つの他の非ジエン、オレフィン性、アニオン性重合性単量体(A')をジエン(A)と一緒に使用することを意図している、但し、連鎖成長が以下に記載の重合工程中に妨げられないこと、およびジエン(A)をベースにした反復単位の少なくとも70モル%が1, 4-マイクロ構造(すなわち、それらの反復単位が式 $-CH_2-C(Q)=CH-CH_2-$ で表される、Qは前記定義の通り)を有する。

【0015】ここでの用語「非極性溶媒」は、所定の反応条件下で流体であって、本法に使用する成分全てに関して不活性である炭化水素と定義される。適当な非極性溶媒の特定例は、ベンゼン、トルエンおよびキシレンのような芳香族溶媒；ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタンのような炭素原子数が4~20のアルカン；シクロヘキサン、シクロオクタンおよびシクロドデカン、等のような炭素原子数が5~20の脂環式化合物を含む、そしてシクロヘキサンおよびトルエンが望ましい。

【0016】本発明用の成分(B)又は(B)と(C)の混合物は、上記非極性溶媒内で可溶性であって、かつ可溶性物質として単量体(A)の重合を開始して少なくとも70モル%の1, 4-マイクロ構造をもったリビングポリマーを生成できなければならない。かかる開始剤は、例えば、二重の1, 1-ジフェニルエチレンを主成分としたリチウム化合物である。これらの開始剤は技術的に周知であって、例えば、US-A 4, 960, 842; 4, 205, 016; 4, 196, 154; および4, 172, 100号に記載されている。それらは、US-A 4, 206, 016号に記載の一般構造式を有することが望ましく、前記US-A 4, 960, 842号に開示された次の一般構造式を有するものが最適である。

【0017】

【化3】



[上式のR¹は水素又は炭素原子数が16までの不活性基から選び；R²は少なくとも6個の炭素原子を有し、上記式の芳香環に結合される炭素に直結される少なくと

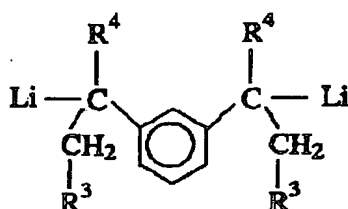
※も1個の芳香環を有する二価の有機基であり；R³はアルキル、シクロアルキル、芳香族、混合アルキル/芳香族および混合シクロアルキル/芳香族から成る群からそ

れぞれ選ぶ〕。ここでの用語「不活性」は、置換基 R^1 が以下に記載するように重合および後続の末端付加を妨げないことを意味する。これに関する不活性置換基の例は、フッ素原子、塩素原子およびアルコキシ等を含む。この種の開始剤では、前記 1, 3-フェニレン-ビス(3-メチル-1-フェニル-ペンチルイデン)-ビス(リチウム) (4) が最適である。

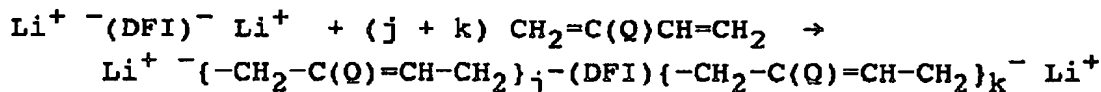
【0018】成分 (B) は、例えば 1, 3-ジアルケニルベンゼンをベースにしたリチウム化合物も含まれる。これらの開始剤は技術的に周知 (例えば, Lntze et al., Polymer, V. 23 (1982), 1953) であって、次式を有する。

【0019】

【化 4】



〔上式の R^4 は、水素および炭素原子数が 1~6 のアルキル基から成る群からそれぞれ選び; R^3 は前記定義の通りである〕。この種の開始剤は、上記の 1, 3-ビス(1-リチオ-1, 3-ジメチルペンチル)ベンゼン (2) が望ましい。開始剤 (B) は、典型的に重合溶液に 10^{-1} までの初モル濃度で使用され、その量は必要な重合体の分子量に逆比例する。



同様に、1, 3-ジアルケニルベンゼンをベースにした開始剤をリビングポリマー・ジアニオンの調製に使用できる。しかし、この場合には補助剤の必要がなく、使用しないことが望ましい。

【0023】上記のように、リビングポリマーのジアニオン並びにそれから誘導した付加重合体又はオリゴマーは、本質的に式 $-CH_2-C(Q)=CH-CH_2-$

(すなわち、1, 4-マイクロ構造) を有する単位から成る。また、リビングポリマー・ジアニオンは任意に、以下に記載のように付加される前に別のアニオン重合性単量体 (A') とさらに反応する。例えば、二重 1, 1-ジフェニルエチレンをベースにした開始剤を使用した場合、この単量体 (A') は両末端で重合して $Li^+ \text{ } ^-(ZGZ)^- Li^+ \text{ } ^-(I)^-$ [Gは前記ジエン単量体をベースにした (すなわち、それから生成された) 重合体又はオリゴマー・セグメントを表わし、そして任意に単量体 (A') の 10 モル%まで表わす、ポリジエンは G の単位を反復し、少なくとも 70% の 1, 4-マイクロ構造を有する] なるタイプの新しいリビングポリマー・ジアニオンを生成する。同様に、開始剤が 1, 3-ジア

* 【0020】二重の 1, 1-ジフェニルエチレンを主成分とした種類の開始剤の場合、重合補助剤 (C) は前記第 1 工程で使用する。この助剤は、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのような有機第三級アミン; イソプロポキシドおよび s-ブトキシドのような有機アルコキシド; またはアニソールのようなエーテルにすることができる。成分 (C) は、構造式 (Me), $-N-CH_2CH_2-N(Me)-CH_2CH_2-N$

(Me) を有する N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA) が望ましい (Me はメチル基を示す)。例えば、成分 (A) がイソブレン又はブタジエンの場合、アミンのモル: アニオン活性ポリジエンの活性末端のモル (すなわち、リチウムのモル) の比は、1:20~1:4 が望ましく、1:8~1:6 がさらに望ましい。イソブレン重合の場合、この比は 1:6 が望ましい。このモル比が 1:20 以下のとき、得られる重合体は一般に許容できない広い分子量分布を有する、および/または 2 モードの分布を有する。一方、このモル比が約 1:6 以上のときには、重合は 70 モル%以下の望ましい 1, 4-付加をもたらす。

【0021】上記の重合反応は、二重の 1, 1-ジフェニルエチレンを主成分とした開始剤の場合に次の一般式によって示すことができる [式中の (DFI) は二官能性開始剤を表わし、(j+k) は重合度であり、Q は前に定義した通りである]。

【0022】

* 【化 5】

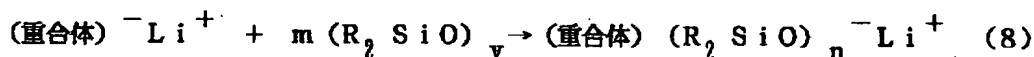
※ルケニルベンゼンをベースにしたタイプの場合、この別の単量体 (A') は 1 つの末端で重合して $Li^+ \text{ } ^-(GZ)^- Li^+ \text{ } ^-(II)^-$ [G および Z は前記定義の通り] なるタイプの新しいリビングポリマー・ジアニオンを生成する。その単量体 (A') は、スチレン、メチルメタクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニルのような化合物で示すことができる。(A') はスチレンが望ましい。

【0024】上記の重合反応は乾式で不活性 (例えば、窒素パージ) 条件下、典型的に 0℃~80℃ の温度で行なう。しかし、その重合時間は狭い分子量分布 (すなわち、 ≤ 1.2) を得るために短く (例えば、40℃以上で 2 時間以下) することが望ましい。長い重合時間では、多分散が増し、しばしば 2 モードの分子量分布が生じる。この分子量分布のブロードニングは複雑な連鎖移動反応のためで、それが生成する重合体のテレキリ特性に悪影響を与えて架橋および/または連鎖延長における効用を限定すると考えられる。

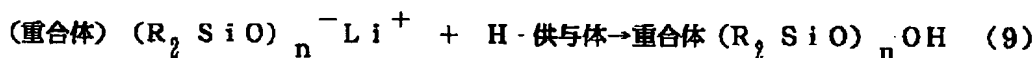
【0025】本発明の第 2 の工程において、工程 (1) で調製したリビングポリマー・ジアニオンは、非極性溶

媒溶液内で式 $(R_2SiO)_y$ を有する環状シロキサンと反応させて〔式中の R は水素原子、炭素原子数が 1~10 のアルキル基及び炭素原子数が 6~20 のアリール基から成る群からそれぞれ選び、y は 3~12 である〕、両末端にポリマー・ジアニオンを付加する。好適なシロキサンはジメチルシロキサン単位、メチル水素シロキサン単位、フェニルメチルシロキサン単位又はそれらの混合体を含む、y は 3 又は 4 が望ましい。付加反応は、環状シロキサンの導入後に添加することが望ましい促進剤 (E) の共存下で行なう。この促進剤は、ジメチルホキシド、エチルメチルスルホキシドおよびジフェニルスルホキシドのような有機スルホキシド；又はジメチルホルムアミド (DMF) およびジメチルアセトアミド (DMAC) のような第三級アミンから選ぶ。

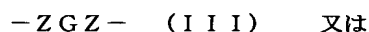
【0026】本発明の高度の付加（すなわち、少なくとも 70 モル%の末端基の付加）を得るためには、触媒量 *



【化 7】



これらの式における R および y は前に定義した意味を有し、m は使用する環状シロキサンのモル数であり、n はシロキサン末端連鎖の重合度である。本発明用に、n は 3~10, 000、望ましくは 3~1, 000、さらに望ましくは 3~100、最適には 3~12 である。急冷反応を示すこれらの式の第 2 は、アルコール、有機酸又は水のような陽子供与体をシロキサンを末端基とするリビングポリマー・ジアニオンに添加することによって実施される。適当な急冷剤の例はエタノール、プロパノール、酢酸および水を含むが、この中で酢酸が望ましい。 ※



〔式中の G および Z は前に定義した通りであり、その重合体の末端基の少なくとも 70 モル%は式 $R_nSiX_{(3-n)}$ (式中の R, X および n は前に定義した意味を有する) のものである〕。

【0030】また、THF のようなエーテル溶媒を本法の反応媒質の添加することが望ましい。この添加は工程 (1) の後に行ない、促進剤の前又は促進剤と同時に進行することが望ましい。この添加溶媒の主な利点は、工業的用途で重要な考慮事項である反応媒質粘度の低減である。

【0031】合成後、本発明のテレキリ重合体又はオリゴマーは非極性溶媒溶液から通常的手段によって分離される。例えば、その溶媒は高温および/または減圧下で除去（ストリッピング）されるか、又はメタノールのような極性溶媒を添加することによって溶液から重合体を沈殿させる。重合体は、以下に記載するように溶媒を除去し、続いて反復溶解/沈殿によって精製することが望ましい。

* の前記促進剤を添加する必要がある。少なくとも 70 モル%の付加効率を得るのに必要な正確な量は日常の実験で決定できるが、一般にリビングポリマー・ジアニオン溶液の全体積を基準にして 0.025~0.125% の範囲内である。臨界的限定ではないが、0.125% 以上の促進剤水準は、以下に記載するようにテレキリ・ポリジエンの飽和対応品の調製に使用する水素化触媒を害する危険を増す。我々の発明によって得られるシロキサンを末端基とするリビングポリマー・ジアニオンは、次に急冷反応を受けてテレキリ・ポリジエンを生成する。

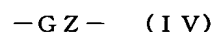
【0027】この付加機構は、次の一般式 (8) および (9) で表される（簡潔のためにリビングポリマー・ジアニオンの一末端のみを示す。

【0028】

【化 6】

※環状シロキサンを使用する実際の付加反応（すなわち、上記 2 つの式の最初の式）もドライ、不活性条件下で典型的に 0~60℃ の温度で行われる。その急冷は一般に室温で行なう。

【0029】上記任意のアニオン重合性単量体 (A') を使用して式 (I) 又は (II) に示したリビングポリマー・ジアニオンを生成するとき、最終のテレキリ重合体は、それぞれ次式 (III) 又は (IV) の主鎖を有する：



★【0032】上記の方法で調製されたシロキサン官能性テレキリジエン重合体は、水素添加されて、対応する部分飽和又は本質的に完全飽和テレキリ重合体となる。これらの飽和重合体は、優れた安定性（例えば、熱、酸化、紫外線）および不飽和の母材に対して優れた機械的性質を有することが期待される。

【0033】水素添加は、均質又は不均質触媒を使用する既知の方法によって低圧（例えば、大気圧）又は高圧下で溶媒内で行なう。このための適当な触媒は Pt/炭素、Pd/炭素および Co/Ni カルボン酸塩（均一反応）のような系を含む。望ましい触媒系は炭素上にパラジウムの使用である。しかしながら、上記方法に重合助剤又は促進剤としてアミンを使用場合には、開始剤/アミン/水素添加触媒の好適な実施態様においてアミンはその触媒を害する恐れがあるので、アミンの本質的に全てを水素添加前に除去しなければならない。残留アミンの除去は、例えば、重合体を酸アルミナに通す、又は望ましくは 10% Pd/C 上の不飽和重合体溶液を 12~

18時かくはんし、続いて濾過することによって達成される。テレキリ・ポリジエンのはほぼ完全な(>98%)水素添加は、高水素圧(例えば、506.5 kPa~10.1 MPa)下での水素添加によって最適に得られる。

【0034】不飽和、望ましくは本発明により製造される飽和シロキサン官能性テレキリ重合体は、接着剤、シーラント、エラストマー、ゴムおよび塗料用組成物の配合に使用される。

【0035】硬化性組成物は、シリコン技術において従来用いられている方法によって反応性シロキサン末端を有する上記テレキリ重合体から調製される。

【0036】従って、≡SiOH末端基を有する重合体は有機スズ触媒を使用して縮合によって硬化される。また、該≡SiOH末端基を有する重合体は、さらにアシルオキシ、アルコキシおよびオキシムのような加水分解性基を含有するシランを付加して室温湿分硬化性系を提供することができる。さらに、≡SiOH末端基は、ピリジンの共存下で、例えばビニルジメチルクロロシランとの反応によってビニルのような他の反応性系に転化させることができる。

【0037】

【実施例】次の実施例は本発明をさらに説明するために示す。実施例における部および%は全て重量を基準にしており、特にことわらない限り測定値は全て25℃で得た。実施例におけるMe、およびBuはそれぞれメチルおよびブチルを示す。

【0038】イソブレン、s-BuLi溶液(シクロヘキサンに1.3M)、無水テトラヒドロフラン(THF)、無水ジメチルスルホキシド(DMSO)、ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA、テトラエトキシシランおよび1,3-ジイソプロペニルベンゼン(1)は、アルドリッチ・ケミカル社から入手した。1,3-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼン(3)は、ダウ・ケミカル社から入手した。

【0039】イソブレンは、水素化物(CaH_2)上を18時間かくはん後 CaH_2 から小パッチで蒸留し、-25℃で貯蔵した。

【0040】PMDETAおよび1,3-ジイソプロペニルベンゼン(3)は CaH_2 からかくはん/蒸留した。蒸留した試薬は、グローブバッグ内を窒素雰囲気下ゴム隔膜を備えたドライガラスびんへ移して貯蔵した。

【0041】s-BuLi溶液は、WatsonおよびEaStham(J. Organomet. Chem., Vol. 9(1969), 165)の方法に従ってその正確なモル濃度を得るために、指示薬として1,10-フェナントロリンを使用して1.0Ms-ブタノールのキシレン溶液で滴定した。

【0042】2-プロパノール(商品名Optimaグレード、Fisher Scientific社製品)

400mLに1,3-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼン(3)80gを丸底フラスコ中にかくはんしながら40~50℃に加熱することによって溶解させた。この溶媒200mLをさらに添加して、その溶液を-15℃で1晩冷却した。生成した結晶を真空中で濾過、冷却し、冷2-プロパノール(-15℃)で一度洗浄した。室温、真空中(13.3Pa、4時間)で溶媒の最後の痕跡を除去した。再結晶した(3)の回収は60gであった。

10 【0043】Aldrich社の無水THFおよびFisher社のHPLCグレードのシクロヘキサンをナトリウム/ベンゾフェノン・ケチルから蒸留し、ドライ窒素流下で冷却したオープン・ドライ・アンバーびんに貯蔵した。それらのびんは二重ゴム隔膜で栓をした。

【0044】重合体の特性決定は、 ^1H NMR(200MHz/400MHz)分光分析法およびゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いScientific Polymer Products社のポリイソブレン標準液で行った。数(M_n)および重量(M_w)平均分子量を得た。末端付加度は陽子NMRスペクトルにおける適当な信号の積分によって決定した。

【0045】開始剤の調製、重合および末端付加反応は全てドライ、無酸素窒素の雰囲気下で行った。

【0046】実施例1

磁気かくはんバーを含むオープン・ドライ(125℃)、3首、1 $^{\text{L}}$ フラスコはゴム隔膜、ガス入口および栓を備えた。ガラスとガラスとの接続は全てフラスコのネック部に清浄なドライ・テフロン・スリーブを使用して行った。そのフラスコは真空加熱し、真空中で冷却し、次に窒素を充てんした。Y型コネクタによってフラスコのガス入口に取り付けた鉱物油バブラーで窒素圧力を反応過程で全て正に保った。そのフラスコ開始剤前駆物質1,3-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼン(3)(0.564g、0.002モル)を窒素パージ下で装入した。次にそのフラスコに室温で30分間再び真空中に引いて、窒素を再充てんした。そのフラスコにドライのシクロヘキサン(400mL)をカニューレによって導入して、その溶液を40-45℃に加熱した。s-BuLiをドライ注入器に取って、最初の永久黄オレンジ色になるまでゴム隔膜を介してフラスコに徐々に添加した。次に、ジアニオンの完全生成に必要な理論量(0.004モル)のs-BuLiを添加した。次に溶液を58~61℃で3時間加熱してジアニオンの1,3-フェニレン-ビス(3-メチル-1-フェル-ペンチルイデン)ビス(リチウム)(4)を確実に完全生成させた。その溶液を25℃に冷却した後、PMDETA(0.15mL、0.0007モル)をマイクロリットル注入器で添加した。従って、アミンとリビング末端基の比は1:6(すなわち、0.004/0.007=5.8又は1:5.8)であった。の混合体を10分間かく

はんしながら、イソブレン (20.0 mL, 0.200 モル) を添加し、その混合体を室温で10分間かくはんし、さらに50~51℃で90分間かくはんして、リビングポリイソブレン・ジアニオンを生成した。

【0047】ヘキサメチルシクロトリシロキサン (Me_2SiO)₃ の THF 溶液 (濃度は1.88 g の溶液中に1 g のシロキサン) を注入器によってそのフラスコに添加した。これによって溶液は完全にゲル化した。リビングポリマー・ジアニオンの赤褐色は変らなかった。そのフラスコへ無水のジメチルスルホキシド (DMSO) 促進剤 0.2 mL を注入器によって添加し、浴の温度を55~58℃に上げた。ゲルは消滅し、無色になったが、極めて高粘性溶液が生成した。加熱をさらに1.5時間続け、その溶液を室温で14~16時間かくはんした。次に、0.5 mL の氷酢酸を添加 (その溶液の粘度は直ちに顕著に低下した) し、その混合体をさらに1時間かくはんして SiOH を末端基とする重合体を生成した。次に溶媒および揮発分を52~55℃の真空中で除去し、その重合体は THF からメタノール中に沈殿させ続いて60℃で20分間真空乾燥させることによって精製した。

【0048】この実施例に使用した成分の量の概要は次の通りである：シクロヘキサン 400 mL；二官能性開始剤前駆物質 (3) 0.564 g (0.002 モル、すなわち全アニオン=0.004 モル)；イソブレン 20.0 mL (0.200 モル)；ヘキサメチルシクロトリシロキサン (Me_2SiO)₃ 1.78 g (0.008 mL, 100% 過剰モル)；DMSO 0.2 mL；氷酢酸 0.5 mL。

【0049】SiOH を末端基とする重合体の特性：ミクロ構造=73モル%の1,4-付加；分子量 $M_n=9000$ 、 $M_w/M_n=1.17$ ；末端付加率 ($-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiMe}_2\text{O}-\text{SiMe}_2\text{OH}$ 末端基のみが存在するとする)=73モル%。この実施例は、末端付加剤が環状シロキサンであるとき、DMSO が有効な促進剤であることを示す。類似の末端付加条件下で、アミンの単独使用又は DMSO 促進剤の代りに20% v/v までの THF の使用時に末端付加は僅か又は全く観察されなかった。

【0050】実施例2

重合工程に1:10のアミン：リビング末端基の比を採用したことを除いて、実施例1の方法を反復した。80モル%の1,4-付加および HO- (Me_2SiO)₃ の末端付加率80モル%であっても、分子量分布は2モードであった、これは生長現象が複雑なことを示す。

【0051】実施例3

本質的に炭素上に10%パラジウムから成る水素添加触媒 1.1 g ($\text{Pd}:\text{C}=\text{C}$ の比1:200に相当する) を秤量してドライ窒素パージ500 mL 水素添加用ガラスびん (商品名 Parr) に入れた。実施例1からの S

iOH を末端基とする重合体の8 g パッチをドライのシクロヘキサン50 mL に溶解させて、酸アルミナ (Fisher Scientific 社製) を通して濾過した、この溶離中にシクロヘキサン150 mL を使用した。そのシクロヘキサンを除去して、水素添加のために精製した重合体 4.7 g をドライ・シクロヘキサン45 mL に溶解させた。そのびんを低圧水素添加装置にセットしてゲージ圧386.1 kPa で水素を3回パージした。次に水素添加をそのシクロヘキサン中で温度60℃そして同一圧力で72時間行なった。その溶液を遠心分離して大部分の炭素を除去し、551.6 kPa のアルゴン圧力下で0.8 μm 厚さのナイロン膜フィルターを通して加圧濾過した。その濾液を真空中60℃でストリッピングして溶媒を除去し、重合体を65℃で24時間真空乾燥した、そして重合体は50%水素添加されていることがわかった。

【0052】この実施例は、酸アルミナ・カラムによって重合体から残留アミン (PMDETA) が完全に除去されたことを示した。その結果、疑いのある PMDETA 触媒害の除去努力において、重合体は炭素上のパラジウム水素添加触媒自身を通して濾過された (実施例4 参照)。

【0053】実施例4

実施例1からの重合体の3 g パッチをシクロヘキサン20 mL 中で0.25 g の10% Pb/C と16時間かくはんした。この溶液を厚さ0.45 μm のナイロン膜フィルターを通して濾過し、ストリッピングして溶媒を除去した。次にその重合体をシクロヘキサン50 mL 中で触媒として0.5 g の10% Pd/C を使用して413.7 kPa の H₂ ゲージ圧、60℃で72時間水素添加した。実施例3のように濾過、ストリッピングおよび乾燥後の重合体の水素添加率は93%であった。

【0054】水素添加率が PMDETA なしで重合体を調製した類似の系のように高かったから、重合/末端付加反応に使用される残留 PMDETA を効果的に除去するには、Pb/C からの濾過 (又は弱い酸のような適当なアミン除去剤での処理) が必要であると結論された。

【0055】実施例5

高飽和度を得るために、高圧水素添加を行った。実施例4からの水素添加率が93%の重合体 2.65 g を10% Pd/C 0.02 g およびシクロヘキサン50 mL と共に容量が160 mL の清浄なドライ、かくはん反応器 (商品名 Hastalloy Parr) に装入した。ゲージ圧2.4 MPa で H₂ を3回パージした後、水素のゲージ圧2.8 MPa、温度150℃で20時間水素添加した。実施例4のように濾過、ストリッピングおよび乾燥後の全水素添加率は98~98%であることがわかった。GPC による分子量測定結果、 $M_n=10000$ 、 $M_w/M_n=1.17$ であった。これは実施例1からの母材重合体と本質的に同一である。従って、Pd/

C触媒を使用した高圧水素添加は、反応性シロキサン官能性を有するほど飽和したテレキリ炭化水素重合体を提供する。

【0056】実施例6

実施例5からのSiOH末端基を含有する重合体0.5gの試料を架橋剤のビニルトリ（エチルメチルケトキ *

*シモ）シラン0.094gおよび無水トルエン2mLとアルミニウム秤量皿内で十分に混合した。この組成物を室温で大気にさらして、湿分硬化させた。その重合体は、24時間後実質的に非粘着性であった、そして48〜72時間で完全硬化して透明なエラストマー膜を生成した。